



11 MEI 2004

27 MAY 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

BEST AVAILABLE COPY

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 AVR. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



ceifa
N° 11354* 03

page 1/2



DB 540 @W/ 210502

Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2



REMISE DES PIÈCES DATE 14 AVRIL 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0304617 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 210502
6 MANDATAIRE (ou ses légataires) Nom SARRAF Prénom Tarek Cabinet ou Société ATOFINA N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue 4 - 8, cours Michelet Code postal et ville LA DEFENSE 10 Pays FRANCE N° de téléphone (facultatif) 01 49 00 81 87 N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87 Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S) Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Sulte», indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Tarek SARRAF		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. MARTIN	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...



Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE

14 AVRIL 2003

LIEU 75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

0304617

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 829 017 / 010702

Vos références pour ce dossier (facultatif)

AM 1943 - TS/fo

☒ DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☒ DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

CENTRE NATIONAL DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

3, rue Michel Ange

Code postal et ville

75011 PARIS

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☒ DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☐ Personne morale

☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

Code postal et ville

Pays

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☒ SIGNATURE DU DEMANDEUR
OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)

Tarek SARRAF

VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DE L'INPI

M. MARTIN

BILLES CREUSES DE POLYETHYLENE

5 Cette invention concerne l'obtention de billes creuses de polyéthylène et leur méthode de préparation. Elle concerne aussi le composé catalytique utilisé pour cette préparation.

Les systèmes catalytiques à base de fer ont été décrits dans la littérature pour la polymérisation et oligomérisation d'oléfines.

10 Par exemple Britovsek et coll. (G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, B.S. Kimberlay, P.J. Maddox, S.J. McTavish, G.A. Solan, A.J.P. White and D.J. Williams, Chem. Comm. , 1998, 849.) décrivent de nouveaux catalyseurs de polymérisation d'oléfines à base de fer et de cobalt actifs pour la polymérisation d'oléfines et plus particulièrement pour l'éthylène.

15 Small, Brookhart et Bennett (B.L. Small, M. Brookhart et A.M.A Bennett, J. Am. Chem. Soc., 1998, 7143.) décrivent des catalyseurs à base de fer et de cobalt très actifs pour la polymérisation de l'éthylène.

Small et Brookhart (B.L. Small et M. Brookhart, Macromolecules, 1999, 2120.) décrivent une nouvelle génération de catalyseur à base de fer pour la polymérisation du propylène.

20 D'autres groupes de recherche comme par exemple Roscoe et Coll. (S.B. Roscoe, J.M. Fréchet, J.F. Walzer et A.J. Dias, Science, 1998, vol. 280, 270.) ont produit des sphères de polyoléfines à partir de métallocènes supportés sur des supports polystyrène.

25 Liu et Jin (C. Liu et G. Jin, New J. Chem. 2002, 1485.) démontrent une méthode pour immobiliser le catalyseur à base de fer sur les chaînes de polystyrène.

Aucun de ces documents sur des travaux antérieurs n'a visé le problème de préparer des billes creuses de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

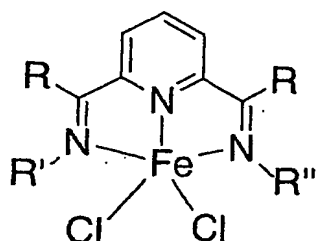
30 La présente invention décrit une méthode pour préparer des billes creuses de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

L'invention décrite ici concerne aussi un composé catalytique supporté à base de fer très actif dans la préparation de billes creuses de polyéthylène.

La présente invention concerne, en outre, une méthode de préparation de composé catalytique supporté à base de fer.

En conséquence, l'invention décrite ici concerne une méthode de préparation de billes creuses de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées qui comprend les étapes de :

- a) préparation d'un composé catalytique supporté où le support est une bille poreuse fonctionnalisée de polystyrène et où le catalyseur est lié de façon covalente au support et est un complexe à base de fer de formule générale (I)



(I)

où les R sont identiques et sont des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone et où R' et R'' sont identiques ou différents et sont des groupements alkyles de 1 à 20 atomes de carbone substitués ou non-substitués, ou des groupements aryles non-substitués ou substitués par des groupements possédants de 1 à 20 atomes de carbone;

- b) activation du support avec l'agent activateur approprié;
- c) alimentation en éthylène;
- d) contrôle et maintien des conditions de polymérisation;

- e) extraction des billes de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

Les substituants R sont identiques et sont préférentiellement des groupements alkyles de 1 à 4 atomes de carbone et plus préférentiellement, ce sont des groupements méthyles.

R' et R'' sont identiques ou différents et sont sélectionnés parmi des groupements alkyles ayant de 1 à 6 atomes de carbone substitués ou non-substitués, ou sont des groupements aryles non-substitués ou substitués

possédant des groupements de 1 à 6 atomes de carbone. Préférentiellement, R' et R'' sont identiques et sont des phényles. Les substituants sur les phényles, si il y en a, possèdent soit un effet inductif donneur ou attracteur, soit un effet stérique.

5 Les substituants ayant un effet inductif attracteur ou donneur peuvent être sélectionnés parmi hydrogène ou un alkoxy, ou NO₂, ou CN, ou CO₂R, ou un alkyl ayant entre 1 et 20 atomes de carbone, ou un halogène ou CX₃ où X est un halogène, de préférence fluor, ou un deuxième cycle connecté aux positions 3 et 4, ou aux positions 4 et 5 ou aux positions 5 et 6.

10 L'environnement stérique du complexe à base de fer est déterminé par les substituants en position 2 et 6 et optionnellement en position 3, 4 et 5 sur les phényles.

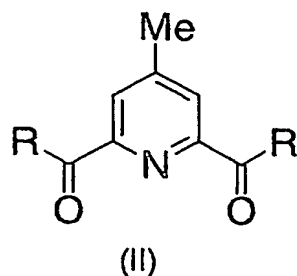
Pour les effets stériques, les substituants privilégiés sur les phényles, si il y en a, peuvent être sélectionnés parmi tert-butyl, isopropyl ou méthyl. Les substituants les plus privilégiés sont isopropyl en position 2 et 6 ou méthyl en position 2, 4, et 6.

L'invention décrite ici concerne un composé catalytique supporté, très actif dans la préparation de billes creuses de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées, qui comprend un support préparé à partir de billes poreuses fonctionnalisées de polystyrène et un complexe à base de fer lié de façon covalente au support par un bras flexible, le dit bras flexible étant un groupement alkyle substitué ou non-substitué de 2 à 18 atomes de carbones de longueur.

Préférentiellement, le bras flexible est un groupement alkyle ayant 3 à 6 atomes de carbones.

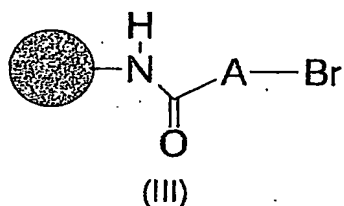
La présente invention concerne aussi une méthode de préparation d'un composé catalytique supporté qui comprend les étapes de :

a) préparation du premier composé de formule générale II



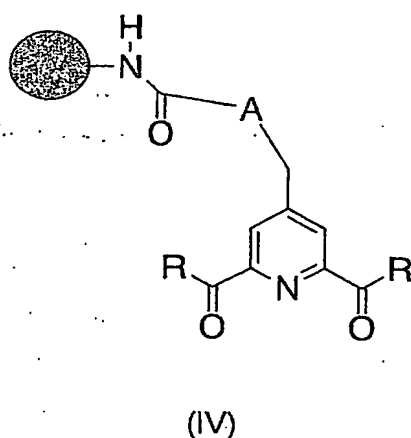
où les R sont identiques et sont des groupements alkyles ayant 1 à 20 atomes de carbones ;

- 5 b) préparation des billes poreuses fonctionnalisées de polystyrène de formule générale III



où le bras flexible A est un alkyl substitué ou non-substitué ayant 2 à 18 atomes de carbone;

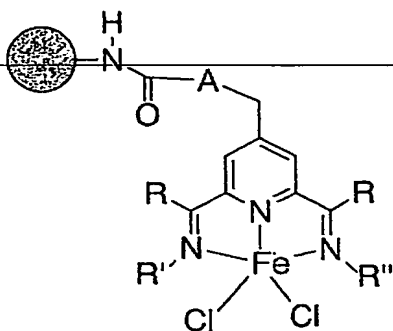
- 10 c) réalisation d'une liaison covalente entre le composé de l'étape a) et la bille poreuse fonctionnalisée de l'étape b) pour obtenir le complexe de formule IV



- 15 d) réaction du composé supporté de l'étape c) avec une première alkyl- ou aryl-amine R'-NH₂ et avec une seconde alkyl- ou aryl-amine R''-NH₂, ou

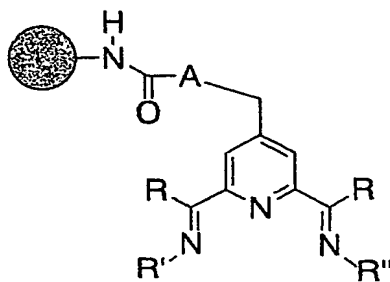
5

R' et R'' sont identiques ou différents, pour préparer le composé bis-imine de formule V



(V)

e) réaction du composé bis-imine de l'étape d) avec le chlorure de fer(II) (FeCl_2) dans le tétrahydrofur (THF) pour coordonner l'atome de fer et obtenir le composé catalytique de formule générale VI

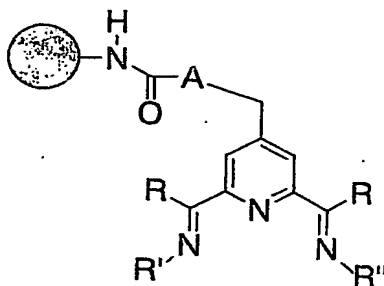


(VI)

Toutes les réactions de l'étape e) sont réalisées sous atmosphère inerte à température ambiante à environ 20°C et sous pression atmosphérique. Le solvant est ensuite évaporé et les billes sèches de catalyseur supporté sont ensuite récupérées.

Les billes poreuses fonctionnalisées de polystyrène de départ ont une taille allant de 250 à 500 μm de diamètre et sont préparées à partir de polystyrène réticulé où le degré de réticulation varie de 0,5 à 5 %. Le degrés de réticulation approprié doit être choisi : il doit être suffisamment élevé pour

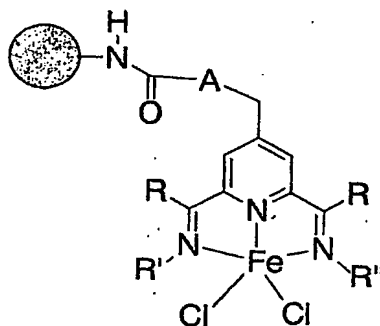
R' et R'' sont identiques ou différents, pour préparer le composé bis-imine de formule V



5

(V)

e) réaction du composé bis-imine de l'étape d) avec le chlorure de fer(II) (FeCl_2) dans le tétrahydrofur (THF) pour coordiner l'atome de fer et obtenir le composé catalytique de formule générale VI



10

(VI)

Toutes les réactions de l'étape e) sont réalisées sous atmosphère inerte à température ambiante à environ 20°C et sous pression atmosphérique. Le solvant est ensuite évaporé et les billes sèches de catalyseur supporté sont ensuite récupérées.

15

Les billes poreuses fonctionnalisées de polystyrène de départ ont une taille allant de 250 à 500 μm de diamètre et sont préparées à partir de polystyrène réticulé où le degré de réticulation varie de 0,5 à 5 %. Le degrés de réticulation approprié doit être choisi : il doit être suffisamment élevé pour

20

maintenir la structure mais suffisamment bas pour permettre une absorption des réactifs. Un degré de réticulation de 1 à 2 % est privilégié.

Une étude sur le composé catalytique final à base de fer révèle que la distribution du fer à l'intérieur de la bille n'est pas homogène : Il y a une diminution de la concentration quand on passe de la surface de la bille à son centre comme montré sur la Figure 1 représentant une coupe d'une bille de composé catalytique.

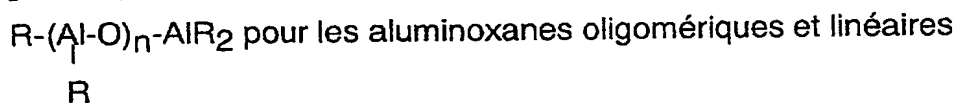
Un système catalytique est ensuite préparé en activant le catalyseur supporté avec l'agent d'activation approprié.

L'agent d'activation peut être choisi parmi les aluminoxanes ou alkyls aluminium.

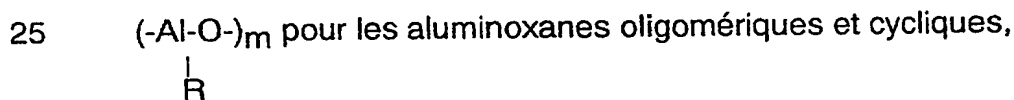
Les alkyls aluminium pouvant être utilisés ont une formule AlR_x , où chaque R est identique ou différent et peut être choisi parmi les halogénures ou parmi les alkoxy ou alkyl ayant de 1 à 12 atomes de carbone et x étant compris entre 1 et 3. Les alkyls aluminium particulièrement efficaces sont les chlorures de dialkylaluminium, le meilleur étant le chlorure de diéthylaluminium (Et_2AlCl).

Les aluminoxanes sont utilisés pour activer le composé catalytique pendant la procédure de polymérisation, et tous les aluminoxanes décrits dans la littérature conviennent.

Les aluminoxanes préférentiels comprennent les alkyl aluminoxanes oligomériques linéaires et/ou cycliques représentés par les formules :



et



où n est égal à 1-40, de préférence compris entre 10 et 20, m est égal à 3-40, de préférence 3-20 et R est un groupe alkyl C_1-C_8 , méthyl étant le meilleur.

Le méthylaluminoxane (MAO) est plus préférentiellement employé.

L'agent d'activation est préférentiellement ajouté en excès sur les billes sèches de catalyseurs supportés. Le rapport molaire $[Al] : [Fe]$ est au moins de 2000, de préférence plus de 2500.

Les billes creuses de polyéthylène ont un diamètre de 0,5 à 5 mm comme on peut le voir sur la Figure 2 représentant les billes de départ de polystyrène et les billes finales de polyéthylène. Le diamètre des billes creuses de polyéthylène dépend de la nature des substituants attachés sur les groupements phényles R' et R'' du composé catalytiques à base de fer comme on peut le voir sur la Figure 3 représentant les billes finales de polyéthylène obtenues avec divers substituants sur les groupements phényles. En outre, les billes ont une distribution de taille étroite.

L'activité catalytique est aussi dirigée par la nature des substituants R' et R'' attachés sur les groupements phényles.

Liste des figures

La Figure 1 représente respectivement le pourcentage massique de fer et de chlore le long d'un diamètre d'une bille de composé catalytique mesuré sur une coupe par un microscope électronique à balayage (MEB) équipé avec un spectromètre de rayon X (EDS).

La Figure 2 représente les billes de départs en polystyrène et les billes creuses finales en polyéthylène.

La Figure 3 représente les billes finales de polyéthylène obtenues avec divers substituants sur les groupements phényles. Les substituants sont respectivement : isopropyl, diisopropyl, tert-butyl, trimethyl, diethyl and dimethyl.

Les Figures 4 représentent une bille creuse de polyéthylène. La Figure 4a est une vue externe et la Figure 4b est une vue interne de la bille.

La Figure 5 représente un spectre infrarouge du catalyseur VI obtenu par réflexion exprimée en % en fonction de la longueur d'onde exprimée en cm^{-1} .

Exemples

Tous les réactifs et produits de départ, achetés chez des fournisseurs commerciaux, sont utilisés après les purifications usuelles. Les solvants sont séchés et distillés avant utilisation comme suit :

- sur sodium et benzophénone pour le toluène et le tétrahydrofurane (THF),
- sur sodium pour le méthanol et

- sur pentoxide de phosphore pour le dichlorométhane (DCM).

Toutes les réactions ont été réalisées sur une rampe à vide sous atmosphère d'argon, en employant les techniques standards de Schlenk et de boîte à gants.

5 L'agitateur rotatif est un agitateur Labquake.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker DPX 200 à 200 MHz (pour ^1H) et 50 MHz (pour ^{13}C).

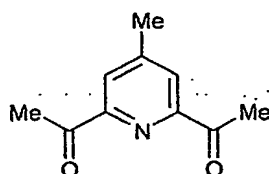
Les spectres infrarouge ATR (silicium) ont été enregistrés sur un domaine de 4000-400 cm^{-1} sur un microscope IR Centaurus.

10 Les spectres de masse haute résolution sont obtenus sur un appareil Varian MAT 311 (mode ionisation électronique) au CRMPO ; Université de Rennes.

Les analyses élémentaires sont réalisées par le laboratoire du CNRS, Vernaison (France).

15 Synthèse du catalyseur

Le composé de départ 2,6-diacetyl-4-methylpyridine (1) est synthétisé selon les méthodes de la littérature (voir par exemple T.L. Gilchrist et T.G. Roberts, J. Chem. Soc., Perkins Trans., 1983, 1283, ou T.L. Gilchrist, D. Hughes, W. Stretch et W.J.T. Crystal, J. Chem. Soc., Perkins Trans., 1987, 20 2505.)



(1)

25 1,22 g (6,89 mmol) de 2,6-diacetyl-4-methylpyridine (1) sont solubilisés dans 120 ml de dichlorométhane (DCM). 2,10 g (11,03 mmol) d'acide para-toluène sulfonique sont ensuite ajoutés suivi de 5,2 mL (93,74 mmol) d'éthylène glycol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à reflux pendant 3 jours à 50°C. Il est ensuite refroidi à température ambiante, dissout dans 50 mL de

- sur pentaoxide de phosphore pour le dichlorométhane (DCM).

Toutes les réactions ont été réalisées sur une rampe à vide sous atmosphère d'argon, en employant les techniques standards de Schlenk et de boîte à gants.

- 5 L'agitateur rotatif est un agitateur Labquake.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker DPX 200 à 200 MHz (pour ^1H) et 50 MHz (pour ^{13}C).

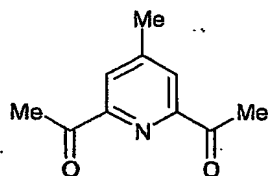
Les spectres infrarouge ATR (silicium) ont été enregistrés sur un domaine de 4000-400 cm^{-1} sur un microscope IR Centaurus.

- 10 Les spectres de masse haute résolution sont obtenus sur un appareil Varian MAT 311 (mode ionisation électronique) au CRMPO ; Université de Rennes.

Les analyses élémentaires sont réalisées par le laboratoire du CNRS, Vernaison (France).

15 Synthèse du catalyseur

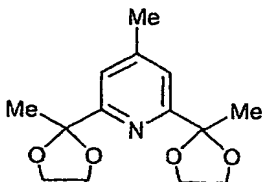
Le composé de départ 2,6-diacetyl-4-methylpyridine (1) est synthétisé selon les méthodes de la littérature (voir par exemple T.L. Gilchrist et T.G. Roberts, J. Chem. Soc., Perkins Trans., 1983, 1283, ou T.L. Gilchrist, D. Hughes, W. Stretch et W.J.T. Crystal, J. Chem. Soc., Perkins Trans., 1987, 2505.)



(1)

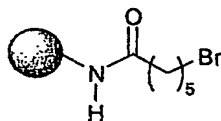
- 25 1,22 g (6,89 mmol) de 2,6-diacetyl-4-methylpyridine (1) sont solubilisés dans 120 ml de dichlorométhane (DCM). 2,10 g (11,03 mmol) d'acide para-toluène sulfonique sont ensuite ajoutés suivi de 5,2 mL (93,74 mmol) d'éthylène glycol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à reflux pendant 3 jours à 50°C. Il est ensuite refroidi à température ambiante, dissout dans 50 mL de

DCM, lavé deux fois avec 200 mL d'une solution aqueuse de NaHCO_3 saturé et trois fois avec 200 mL d'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et le solvant est évaporé sous pression réduite. Une colonne chromatographique (silice, DCM comme éluant) donne 1,244 g (4,7 mmol) du composé (2) avec un rendement de 68%, sous la forme d'une huile jaune.



(2)

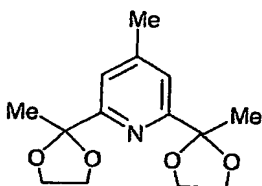
Sous argon, 0,44 mL (3,0 mmol) of triéthylamine sont ajoutés lentement à 200 mg (0,2 mmol) de billes de polystyrène AM- NH_2 (Rapp Polymère, 1mmole/g, 250 à 315 microns de diamètre) dans 3,6 mL of dichlorométhane (DCM) suivi d'une addition lente de 0,36 mL (2,4 mmol) de chlorure de 6-bromohexanoyle. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à température ambiante sur un agitateur rotatif avant d'être drainé. Les billes sont ensuite lavées deux fois pendant 30 minutes avec du diméthylformamide, deux fois pendant 10 minutes avec du DCM, deux fois pendant 10 minutes avec du méthanol, deux fois pendant 30 minutes avec du diméthylformamide, deux fois pendant 10 minutes avec du DCM, deux fois pendant 10 minutes avec du méthanol et séchées sous pression réduite pour donner 0,2 mmol de billes blanches (3). Un test de Kaiser est réalisé afin de vérifier que la réaction est complète.



(3)

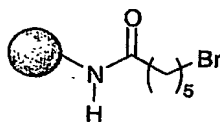
Une solution de lithium diisopropylamine (LDA) est préparée en ajoutant goutte à goutte 0,5 mL (0,66 mmol) de n-butyllithium à une solution à —

DCM, lavé deux fois avec 200 ml d'une solution aqueuse de NaHCO_3 saturé et trois fois avec 200 mL d'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et le solvant est évaporé sous pression réduite. Une colonne chromatographique (silice, DCM comme éluant) donne 1,244 g (4,7 mmol) du composé (2) avec un rendement de 68%, sous la forme d'une huile jaune.



(2)

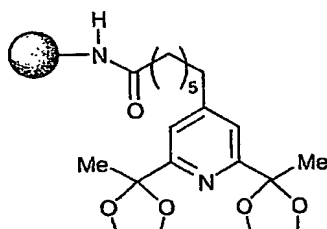
Sous argon, 0,44 mL (3,0 mmol) de triéthylamine sont ajoutés lentement à 200 mg (0,2 mmol) de billes de polystyrène AM- NH_2 (Rapp Polymère, 1mmole/g, 250 à 315 microns de diamètre) dans 3,6 mL de dichlorométhane (DCM) suivi d'une addition lente de 0,36 mL (2,4 mmol) de chlorure de 6-bromohexanoyle. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à température ambiante sur un agitateur rotatif avant d'être drainé. Les billes sont ensuite lavées deux fois pendant 30 minutes avec du diméthylformamide, deux fois pendant 10 minutes avec du DCM, deux fois pendant 10 minutes avec du méthanol, deux fois pendant 30 minutes avec du diméthylformamide, deux fois pendant 10 minutes avec du DCM, deux fois pendant 10 minutes avec du méthanol et séchées sous pression réduite pour donner 0,2 mmol de billes blanches (3). Un test de Kaiser est réalisé afin de vérifier que la réaction est complète.



(3)

Une solution de lithium diisopropylamine (LDA) est préparée en ajoutant goutte à goutte 0,5 mL (0,66 mmol) de n-butyllithium à une solution à —

20°C, de 0,1 mL (0,72 mmol) de diisopropylamine in 2,2 mL de THF. La solution rouge est agitée à -20°C pendant 15 min avant d'être ajoutée goutte à goutte au 160 mg (0.60 mmol) de composé (2) dans 2,2 mL de THF. La solution orange est agité pendant 30 min à -20°C avant d'être ajouté au 0,2 mmol de billes (3), sous argon. Les billes sont agitées pendant une nuit à température ambiante sur un agitateur rotatif avant d'être drainées. Les billes sont ensuite lavées deux fois pendant 10 minutes avec du THF, une fois pendant 30 min avec du THF, deux fois pendant 10 minutes avec du diméthylformamide, deux fois pendant 5 minutes avec du DCM, une fois pendant 90 minutes avec du méthanol, une fois pendant 15 minutes avec du THF, une fois pendant 15 minutes avec du méthanol, une fois pendant 15 minutes avec du THF et ensuite séchées sous pression réduite. La procédure est répétée une seconde fois pour donner des billes jaunes (4) (0,2 mmol).



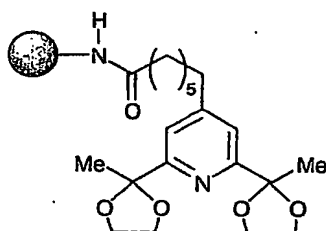
(4)

15

La déprotection des billes (4) est réalisée en dissolvant les billes (4) (0,2 mmol) dans 4 mL de THF dans lequel on a ajouté 2 mL de solution aqueuse de HCl à 10 %. Les billes deviennent de coloration orange. Elles sont agitées pendant une nuit à température ambiante sur un agitateur rotatif. Elles sont ensuite drainées, lavées deux fois pendant 30 min avec un mélange 1/1 THF/eau, deux fois pendant 15 min avec du méthanol, deux fois pendant 30 min avec un mélange 1/1 THF/eau, deux fois pendant 15 min avec du méthanol et ensuite séchées sous pression réduite. La procédure est répétée une seconde fois pour donner des billes jaunes clair (5).

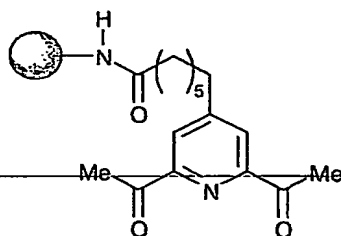
20

20°C, de 0,1 mL (0,72 mmol) de diisopropylamine dans 2,2 mL de THF. La solution rouge est agitée à -20°C pendant 15 min avant d'être ajoutée goutte à goutte au 160 mg (0.60 mmol) de composé (2) dans 2,2 mL de THF. La solution orange est agitée pendant 30 min à -20°C avant d'être ajoutée au 0,2 mmol de billes (3), sous argon. Les billes sont agitées pendant une nuit à température ambiante sur un agitateur rotatif avant d'être drainées. Les billes sont ensuite lavées deux fois pendant 10 minutes avec du THF, une fois pendant 30 min avec du THF, deux fois pendant 10 minutes avec du diméthylformamide, deux fois pendant 5 minutes avec du DCM, une fois pendant 90 minutes avec du méthanol, une fois pendant 15 minutes avec du THF, une fois pendant 15 minutes avec du méthanol, une fois pendant 15 minutes avec du THF et ensuite séchées sous pression réduite. La procédure est répétée une seconde fois pour donner des billes jaunes (4) (0,2 mmol).



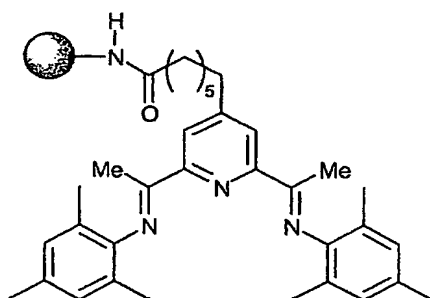
(4)

La déprotection des billes (4) est réalisée en dissolvant les billes (4) (0,2 mmol) dans 4 mL de THF dans lequel on a ajouté 2 mL de solution aqueuse de HCl à 10 %. Les billes deviennent de coloration orange. Elles sont agitées pendant une nuit à température ambiante sur un agitateur rotatif. Elles sont ensuite drainées, lavées deux fois pendant 30 min avec un mélange 1/1 THF/eau, deux fois pendant 15 min avec du méthanol, deux fois pendant 30 min avec un mélange 1/1 THF/eau, deux fois pendant 15 min avec du méthanol et ensuite séchées sous pression réduite. La procédure est répétée une seconde fois pour donner des billes jaunes clair (5).



(5)

A un mélange de 0,033 mmol de billes (5) dans 0,9 mL de DCM est
ajouté 0,028 mL (0,198 mmol) de 2,4,6-trimethylaniline et 1 goutte d'acide
acétique glacial. Les billes sont agitées pendant 40 h à température ambiante
sur un agitateur rotatif. Elles sont drainées, lavées deux fois pendant 30 min
avec du DCM, deux fois pendant 30 min avec du méthanol et encore pendant
30 min et 2h avec du DCM, deux fois pendant 30 min avec du méthanol et
ensuite séchées sous pression réduite. La procédure est répétée une seconde
fois pour donner des billes jaunes clair (6).



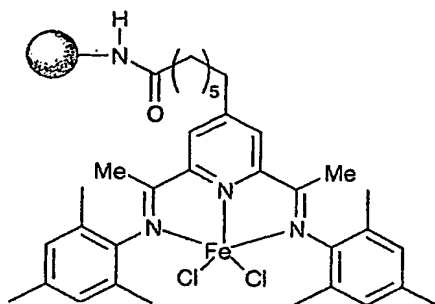
(6)

La réaction suivante est entièrement réalisée dans une boîte à gant.
Une solution de chlorure de fer (II) tétrahydraté de $4,9 \times 10^{-2}$ M dans le THF et
DCM est préparé en dissolvant 39 mg (0,196 mmol) de chlorure de fer (II)
tétrahydraté dans 1ml de DCM suivi de 3 mL de THF. A un mélange de 0,01
mmol de billes (6) dans 0,3 mL de THF est ajouté 0,2 mL (0,0098 mmol) de la
solution de chlorure de fer (II) tétrahydraté. Les billes bleues sont agitées à
température ambiante pendant 20 h à l'agitateur rotatif. Elles sont ensuite
drainées, lavées une fois pendant une heure et deux fois pendant 30 min avec
du THF, une fois pendant 30 minute une autre pendant une heure avec du

toluène, elles sont ensuite séchées sous pression réduite pour donner des billes bleues foncé (7), qui sont gardées dans la boîte à gant. La quantité de fer est mesurée :

Fe (ICP AES) : 2,61 %

5 Charge total des billes (7) : 0,467 mmol Fe/ g de billes



(7)

Le spectre infrarouge du composé (7) est donné en Figure 5 représentant le % de réflexion en fonction de la longueur d'onde.

10 Polymérisation de l'éthylène

Exemple 1

12,91 mg (6,03 μ mol) de billes (7) dans 2 mL de toluène sont placées dans un réacteur de 200 mL, qui a été mis sous flux d'argon pendant 5 min. Sous argon, 5 mL de méthylaluminoxane (MAO) (30 % dans le toluène, 3500 éq.) sont ajoutés, suivi de 85 mL de toluène, le réacteur est ensuite laissé sous flux d'argon pendant 5 min. La température est réglée à 50°C, le réacteur est mis sous 20 bar de pression d'éthylène et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 17 h. Quand le mélange réactionnel est revenu à température ambiante et sous argon, la solution est récupérée, les billes sont lavées avec de l'éthanol et séchées sous pression réduite pour donner 4,571 g de billes de polyéthylène. L'activité des billes (7) est mesurée en grammes de polyéthylène par mmole de Fe. Ces méthodes donnent:

Activité (g polymère/ mmole Fe) = 758

Fer résiduel mesuré par ICP AES sur les billes de polyéthylène: 0,019

25 %.

Exemple 2

2,9 mg (1,35 μ mol) de billes (7) dans 2 mL de toluène sont placées dans un réacteur de 200 mL, qui a été mis sous flux d'argon pendant 5 min. Sous argon, 5 mL de MAO (30 % dans le toluène, 16500 éq.) est ajouté, suivi de 85 mL de toluène, le réacteur est ensuite laissé sous flux d'argon pendant 5 min. La température est réglée à 50°C, le réacteur est mis sous 20 bar de pression d'éthylène et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 3h. Quand le mélange réactionnel est revenu à température ambiante et sous argon, la solution est récupérée, les billes sont lavées avec de l'éthanol et séchées sous pression réduite pour donner 1,874 g de billes de polyéthylène. L'activité est de :

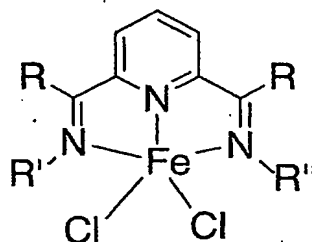
$$\text{Activité (g polymère/ mmole Fe)} = 1388.$$

REVENDECATIONS

1. Billes creuses de polyéthylène de taille et de morphologie contrôlées.

5 2. Une méthode pour préparer les billes creuses de polyéthylène de la revendication 1 qui comprend les étapes de:

10 a) préparer un composé catalytique supporté où le support est une bille poreuse fonctionnalisée de polystyrène et où le catalyseur est lié de façon covalente au support et est un complexe à base de fer de formule générale I



(I)

15 où les R sont identiques et sont des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone et où R' et R'' sont identiques ou différents et sont des groupements alkyles de 1 à 20 atomes de carbone substitués ou non-substitués, ou des groupements aryles non-substitués ou substitués par des groupements possédants de 1 à 20 atomes de carbone;

20

b) Activer le composé catalytique supporté avec l'agent d'activation approprié;

c) Alimenter en éthylène;

d) Contrôler et maintenir les conditions de polymérisation;

25

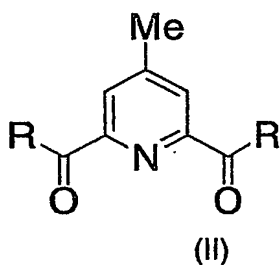
e) extraire les billes de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

REVENDEICATIONS

5 1. Méthode de préparation d'une composante catalytique supportée pour préparer des billes creuses de polyéthylène de taille et de morphologie contrôlées qui comprend les étapes de:

a) Préparation du composé de départ de formule générale II

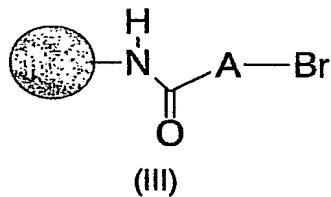
10



où les R sont identiques et des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbones;

15

b) préparation des billes poreuses fonctionnalisées de polystyrène de formule générale III



où le bras flexible A est un alkyl substitué ou non substitué possédant de 2 à 18 atomes de carbone;

20

3. Un catalyseur supporté où le support est une bille poreuse fonctionnalisée de polystyrène et où le complexe à base de fer de formule (i) est lié de façon covalente au support par un bras flexible, le dit bras flexible possédant de 2 à 18 atomes de carbone de long.

5

4. Le catalyseur supporté de la revendication 3 où le bras flexible possède 3 à 6 atomes de carbone de long.

10

5. Le catalyseur supporté d'une des revendications de 1 à 3 où les R sont identiques et sont des groupements alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone.

15

6. Le catalyseur supporté d'une des précédentes revendications où R' et R'' sont identiques et sont des phényles substitués ou non-substitués.

7. Le catalyseur supporté de la revendication 6 où les substituants sur les phényles sont identiques et sont des isopropyles en position 2 et 6.

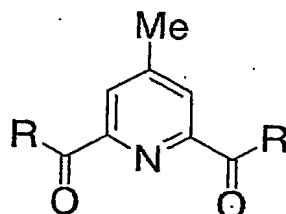
20

8. Le catalyseur supporté de la revendication 6 où les substituants sur les phényles sont identiques et sont des méthyles en position 2, 4 et 6.

9. Une méthode pour préparer le catalyseur supporté d'une des revendications 2 à 8 qui comprend les étapes de:

25

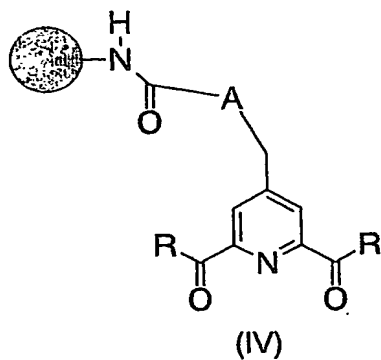
a) préparation du composé de départ de formule général II



(II)

où les R sont identiques et des groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbones;

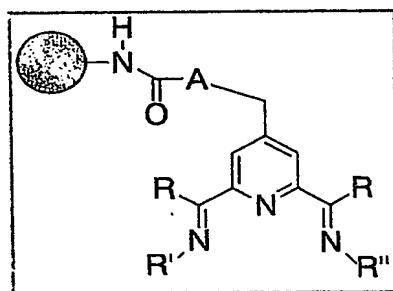
- c) réalisation d'une liaison covalente entre le composé de l'étape a) et la bille poreuse fonctionnalisée de l'étape b) pour réaliser le composé de formule IV



5

- d) réaction du composé supporté de l'étape c) avec une première alkyl- ou aryl-amine $R'-NH_2$ et avec une seconde alkyl- ou aryl-amine $R''-NH_2$, ou R' et R'' sont identiques ou différents, pour préparer le composé bis-imine de formule V;

10

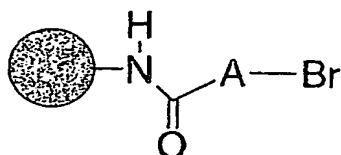


(V)

- e) réaction du composé bis-imine de l'étape d) avec le chlorure de fer(II) ($FeCl_2$) dans le solvant pour obtenir le catalyseur final de formule générale VI

15

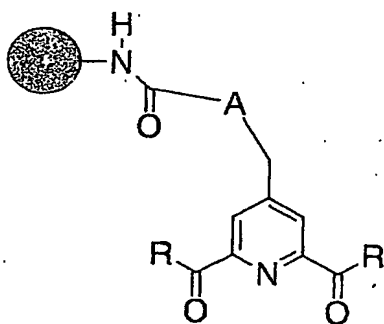
- b) préparation des billes poreuses fonctionnalisées de polystyrène de formule générale III



(III)

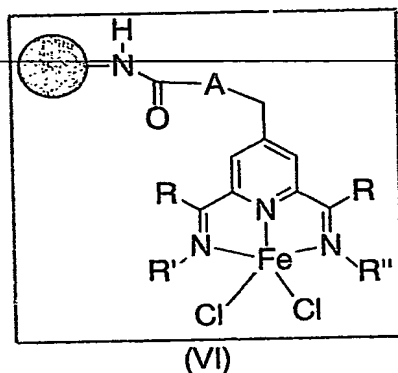
- 5 où le bras flexible A est un alkyl substitué ou non substitué possédant de 2 à 18 atomes de carbone;

- c) réalisation d'une liaison covalente entre le composé de l'étape a) et la bille poreuse fonctionnalisée de l'étape b) pour réaliser le composé de formule IV

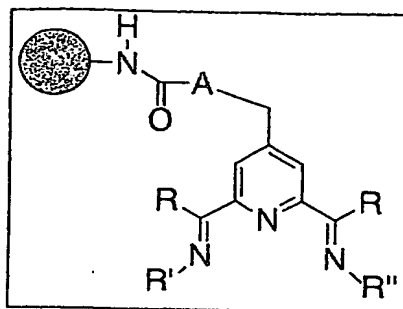


(IV)

- d) réaction du composé supporté de l'étape c) avec une première alkyl- ou aryl-amine $R'-NH_2$ et avec une seconde alkyl- ou aryl-amine $R''-NH_2$, ou R' et R'' sont identiques ou différents, pour préparer le composé bis-imine de formule V;



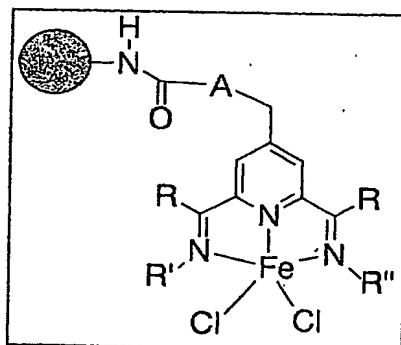
2. La méthode de la revendication 1 où le bras flexible A possède 3 à 6 atomes de carbone de long.
3. La méthode de la revendication 1 ou de la revendication 2 où les R sont identiques et sont des groupements alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone.
4. La méthode de l'une des revendications précédentes où R' et R'' dans les alkyl- ou aryl-amines sont identiques et sont des phényles substitués ou non-substitués.
5. La méthode de la revendication 4 où les substituants sur les phényles sont identiques et sont des isopropyles en position 2 et 6.
6. La méthode de la revendication 4 où les substituants sur les phényles sont identiques et sont des méthyles en position 2 et 6.
7. Une composante catalytique supportée pouvant être obtenue selon la méthode de l'une des revendications 1 à 6.



(V)

5

e) réaction du composé bis-imine de l'étape d) avec le chlorure de fer(II) (FeCl_2) dans le solvant pour obtenir le catalyseur final de formule générale VI



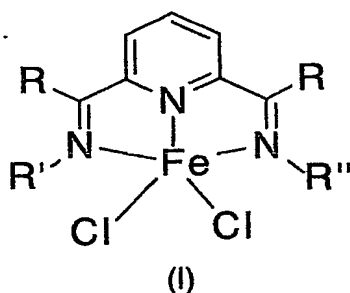
(VI)

10

8. Une méthode pour préparer des billes creuses de polyéthylène de taille et de morphologie contrôlées qui comprend les étapes de:

5

- a. Préparer une composante catalytique supportée où le support est une bille poreuse fonctionnalisée de polystyrène et où la composante catalytique est liée de façon covalente au support et est un complexe à base de fer de formule générale I



10

où R, R' et R'' sont définis dans les revendications précédentes, ledit catalyseur supporté pouvant être obtenu selon la méthode de l'une des revendications 1 à 6 et

15

- b. Activer la composante catalytique supportée avec l'agent d'activation approprié;
c. Alimenter en éthylène;
d. Contrôler et maintenir les conditions de polymérisation;
e. extraire les billes de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

20

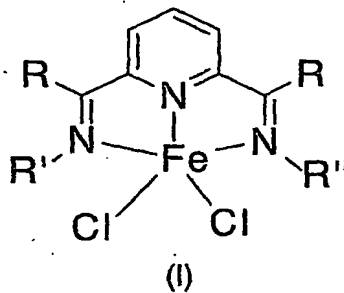
9. La méthode de la revendication 9 où l'agent d'activation est le méthylaluminoxane.

25

10. Des billes creuses de polyéthylène de taille et de morphologie contrôlées pouvant être obtenues par la méthode de la revendication 8 ou de la revendication 9.

8. Une méthode pour préparer des billes creuses de polyéthylène de taille et de morphologie contrôlées qui comprend les étapes de:

- 5 a. Préparer une composante catalytique supportée où le support est une bille poreuse fonctionnalisée de polystyrène et où la composante catalytique est liée de façon covalente au support et est un complexe à base de fer de formule générale I



10 où R, R' et R'' sont définis dans les revendications précédentes, ledit catalyseur supporté pouvant être obtenu selon la méthode de l'une des revendications 1 à 6 et

- 15 b. Activer la composante catalytique supportée avec l'agent d'activation approprié;
c. Alimenter en éthylène;
d. Contrôler et maintenir les conditions de polymérisation;
e. extraire les billes de polyéthylène de morphologie et de taille contrôlées.

20 9. La méthode de la revendication 8 où l'agent d'activation est le méthylaluminoxane.

25 10. Des billes creuses de polyéthylène de taille et de morphologie contrôlées pouvant être obtenues par la méthode de la revendication 8 ou de la revendication 9.

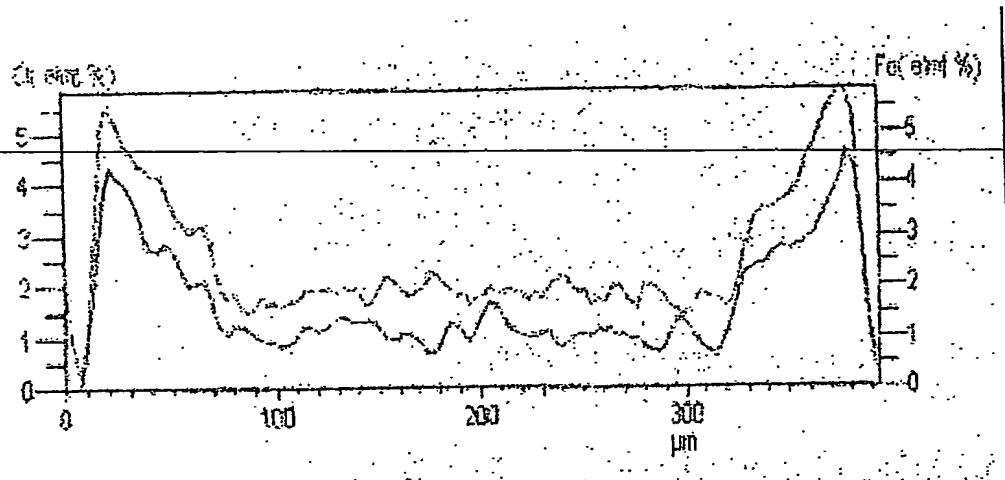


FIGURE 1

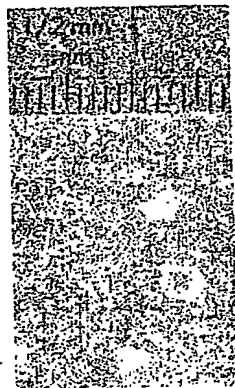


FIGURE 2

1/4

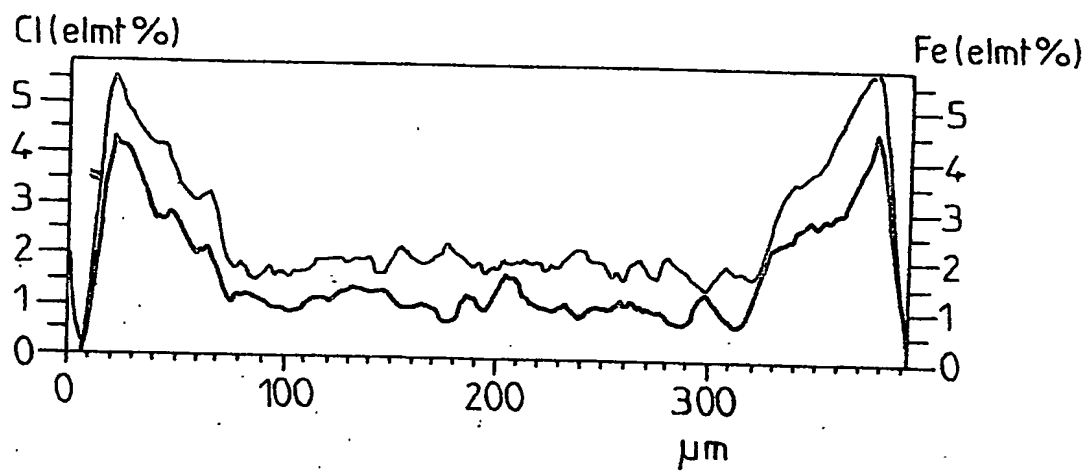


FIG.1

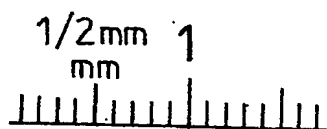
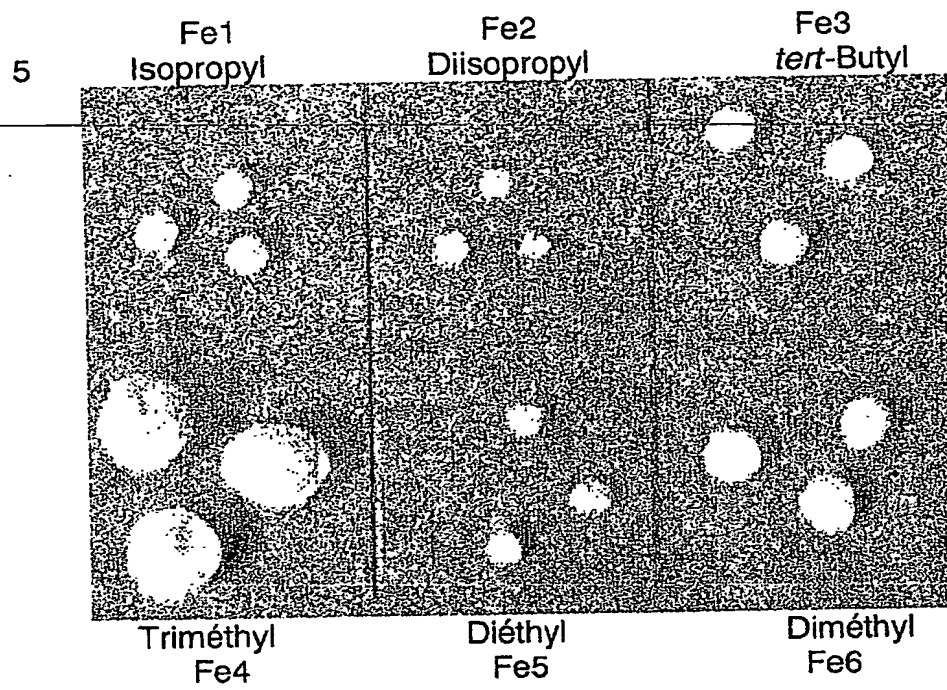


FIG.2



10

FIGURE 3

Photo des billes de PE avec le catalyseur supporté

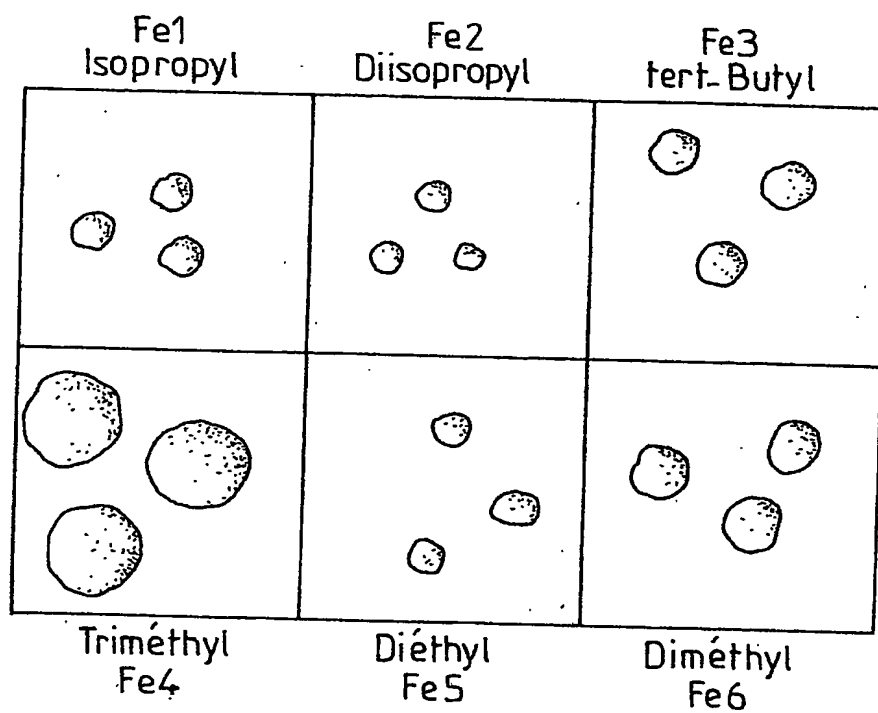


FIG. 3

5

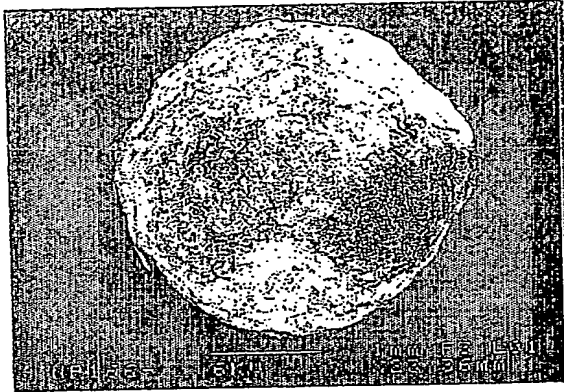


FIGURE 4a

10

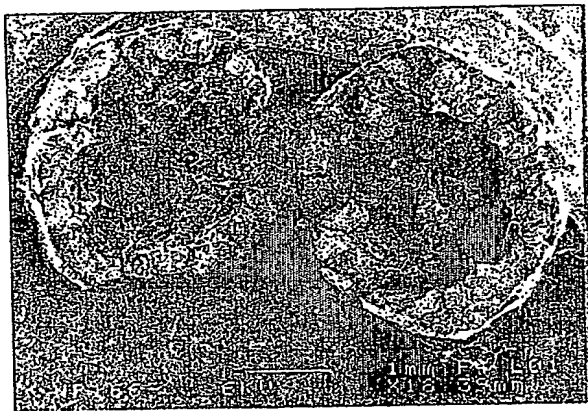


FIGURE 4b

3/4

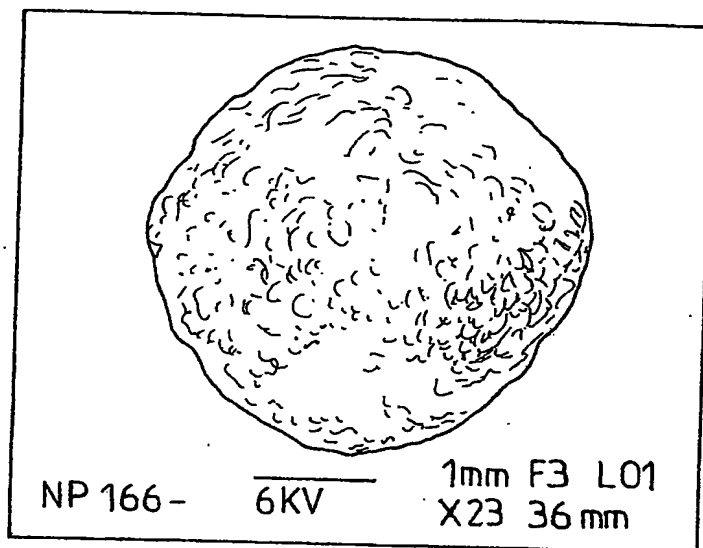


FIG. 4a

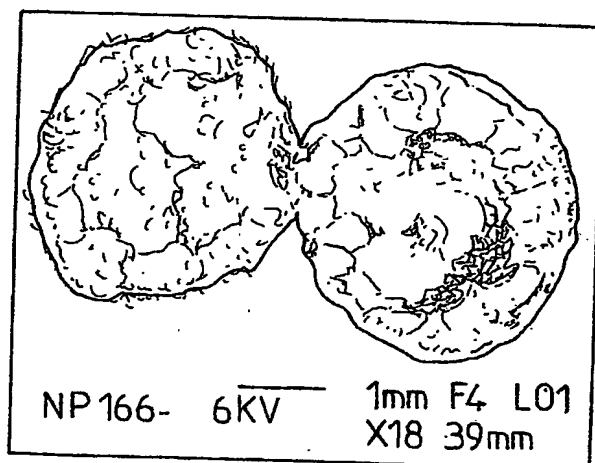


FIG. 4b

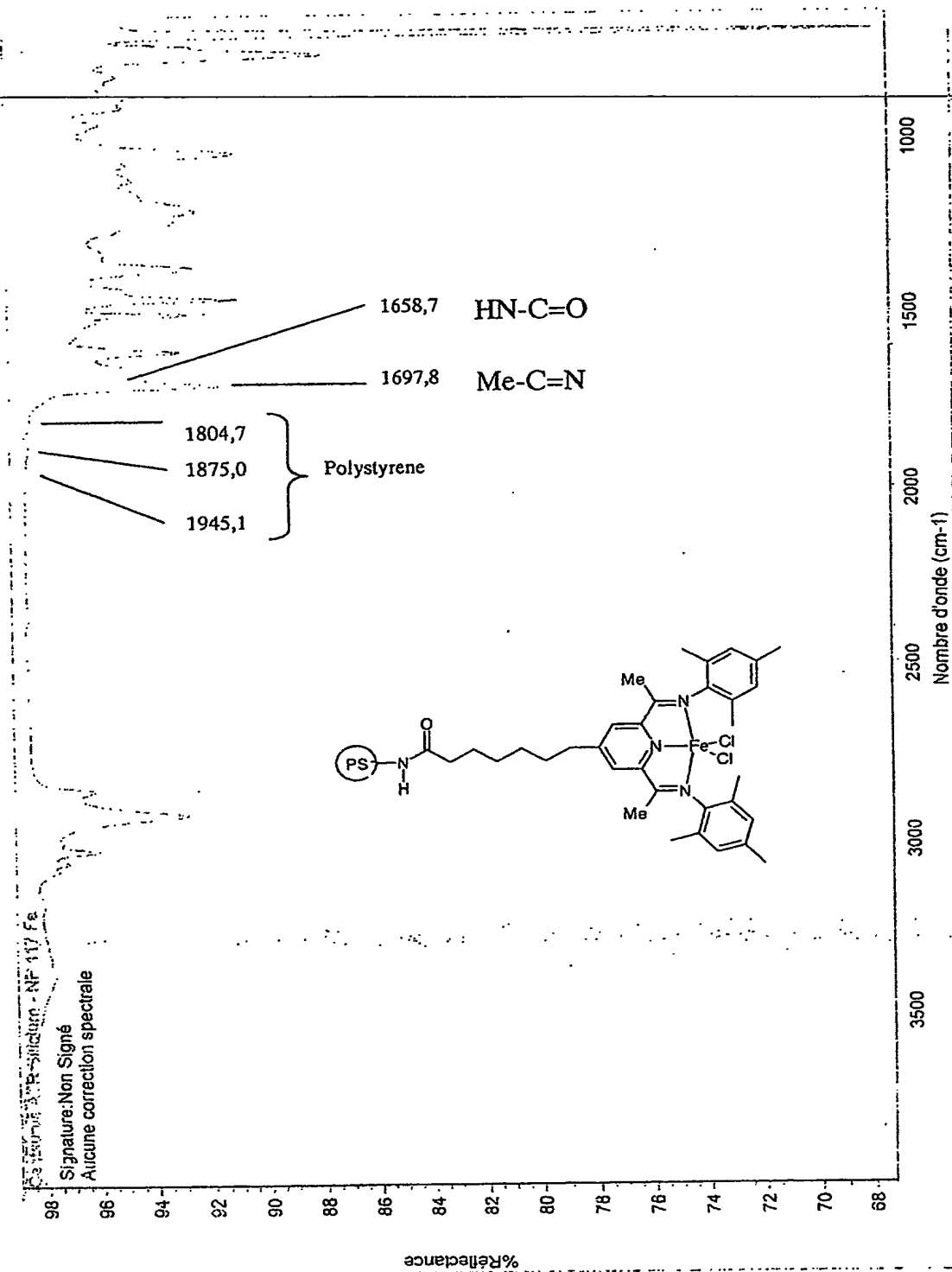


FIGURE 5

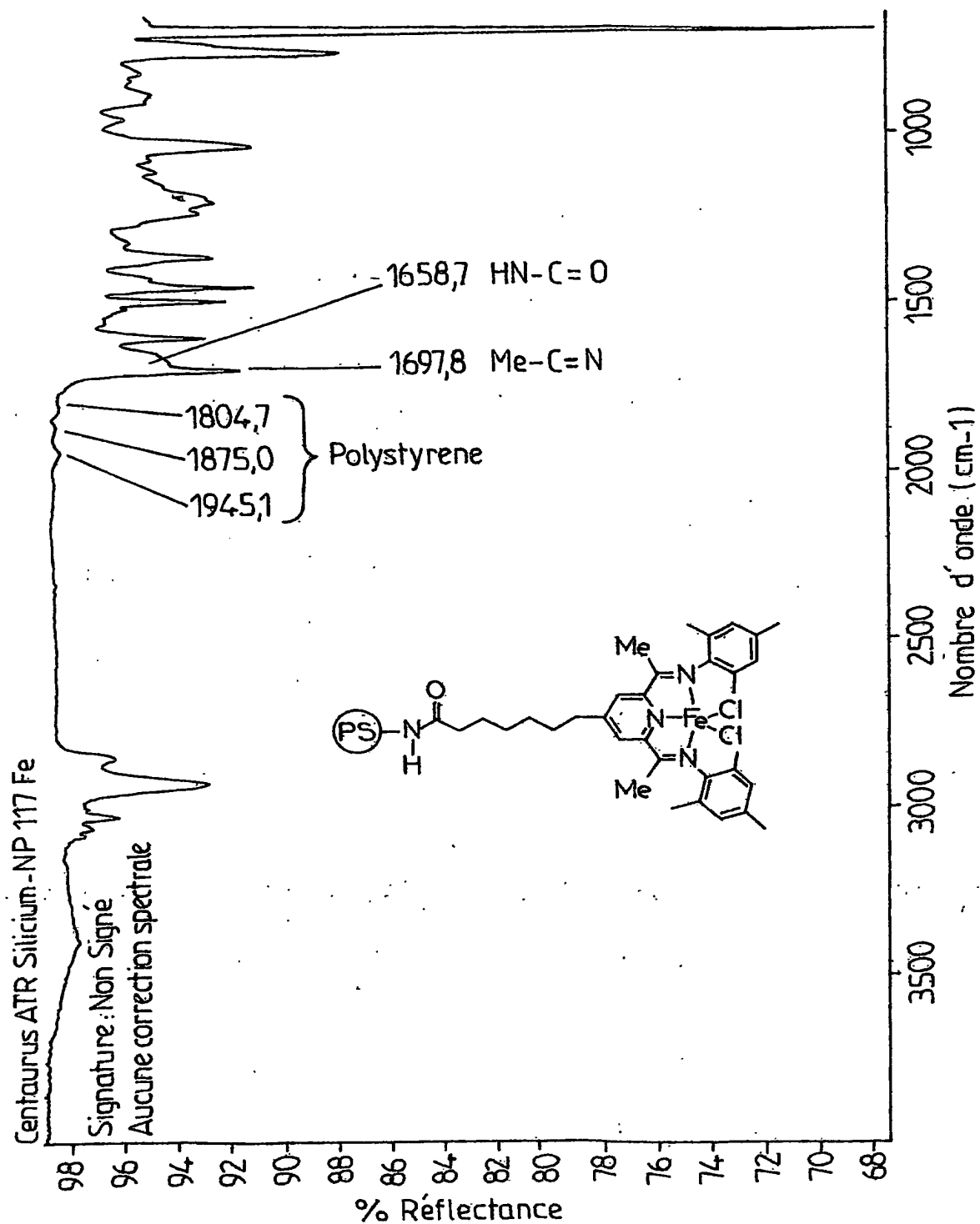


FIG. 5

reçue le 03/06/03



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11235°03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

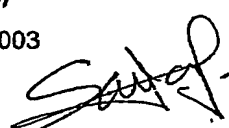
DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 0 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif).		AM 1943 - TS/fo
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0304617
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
BILLES CREUSES DE POLYETHYLENE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ATOFINA Research		
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	LAVASTRE
	Prénoms	Olivier
Adresse	Rue	La Mazure
	Code postal et ville	13 15 14 19 10 GAHARD
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	GALLARD
	Prénoms	Laurent
Adresse	Rue	L'Isle 11, rue des Pêcheurs
	Code postal et ville	17 19 11 17 10 VILLIERS SUR CHIZE
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Paris-la-Défense, le 27 mars 2003 Tarek SARRAF 		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT/EP2004/050481



SPD

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**